

**ABRÉGÉ :**

**COPOLYMÈRES TRANSPARENTS À BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYÉTHERS**

**Société dite :** ATOFINA

**Inventeurs :** Frédéric MALET  
Annett LINEMANN

La présente invention concerne des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dans lesquels:

les blocs polyéthers sont constitués essentiellement de PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 200 et 4000 g/mol,

les blocs polyamides sont constitués d'un monomère majoritaire semi cristallin aliphatique linéaire (non cyclique, non ramifié) et d'une quantité suffisante d'au moins un comonomère pour diminuer leur cristallinité tout en restant immiscibles avec les blocs amorphes polyéthers,

la dureté Shore D est comprise entre 20 et 70.

Ces copolymères sont utiles pour fabriquer de nombreux objets et en particulier des chaussures de sport.

## COPOLYMÈRES TRANSPARENTS À BLOCS POLYAMIDES ET BLOCS POLYÉTHERS

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des copolymères transparents à blocs polyamides et blocs polyéthers. Ils sont aussi appelés polyéther blocs amides (PEBA), ce sont des élastomères thermoplastiques. Ils sont appelés aussi polyamides élastomères. Ces copolymères sont utiles pour fabriquer de nombreux objets et en particulier des chaussures de sport. La transparence des copolymères de la présente invention est mesurée sur des feuilles de 2 à 4mm d'épaisseur.

10

[L'art antérieur et le problème technique]

15

De nombreuses demandes de brevet décrivent des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers.

**US 4820796** décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dont les blocs polyamides sont en PA 6 (polyamide 6 ou polycaprolactame) et les blocs polyéthers en PTMG (polytetraméthylène glycol ou polyoxytetraméthylène glycol ou encore polytetrahydrofuranne) de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 680 et 4040. Ils ont une transparence insuffisante.

20

**US 5280087** décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dont les blocs polyamides sont en PA 6 (polyamide 6 ou polycaprolactame) et les blocs polyéthers en PTMG (polytetraméthylène glycol ou polyoxytetraméthylène glycol ou encore polytetrahydrofuranne) de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 1000 et 2000. Ils ont une transparence insuffisante.

25

On a maintenant trouvé de nouveaux copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers tels que leurs blocs polyamides sont des copolyamides microcristallins non miscibles avec les blocs polyéthers et leurs blocs polyéthers

30

sont en PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 200 et 4000. Ces copolymères sont particulièrement transparents au sens de l'invention. Avantageusement leur dureté Shore D est comprise entre 20 et 70. Au contact de l'humidité ou de l'eau ils ont une faible reprise en eau ce qui

5 permet de bonnes propriétés mécaniques.

L'art antérieur a déjà décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dont les blocs polyamide sont en copolyamide mais ils sont toujours associés à des blocs polyéthers hydrophiles.

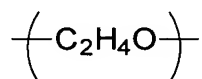
La demande de brevet **JP 05 078477 A** publiée le 30 mars 1993 décrit

10 des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des blocs en copolyamide mais les blocs polyéthers sont un mélange de PTMG et de PEG (polyéthylène glycol ou polyoxyéthylène glycol) contenant entre 30 et 99% en poids de PEG. La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  du PTMG est comprise entre 1000 et 2000. La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  du

15 PEG est comprise entre 1000 et 2020. Ils sont utilisés pour rendre des résines antistatiques. Il est écrit aussi qu'ils ont d'excellentes propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau.

La demande de brevet **WO 99-33659** décrit une structure multichouche comprenant un matériau recouvert par un copolymère à blocs polyamides et

20 blocs hydrophiles, ledit copolymère ayant une température de fusion inférieure à 135°C et de préférence comprise entre 90 et 135°C. Les blocs polyamides sont de faible masse ou sont des copolyamides. Les blocs hydrophiles du copolymère sont des polyéthers ayant au moins 50 % en poids de motifs :



25

La quantité de blocs polyéthers du copolymère représente 10 à 40 % en poids du copolymère. Le matériau de cette structure multicouche est du papier, du carton, un non tissé de fibres de cellulose, un non tissé à base de fibres de polyoléfine ou un tissu choisi parmi le coton, le polyamide ou le

30 polyester.

La demande de brevet **EP 1046675** décrit des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers similaires à ceux de la structure décrite plus haut dans la structure selon WO 99-33659. Ils sont utiles comme additifs dans des polymères thermoplastiques pour les rendre antistatiques.

5

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dans lesquels:

- 10
- les blocs polyéthers sont constitués essentiellement de PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 200 et 4000 g/mol,
  - les blocs polyamides sont constitués d'un monomère majoritaire semi cristallin aliphatique linéaire (non cyclique, non ramifié) et d'une quantité suffisante d'au moins un comonomère pour diminuer leur cristallinité tout

15

  - en restant immiscibles avec les blocs amorphes polyéthers,
  - la dureté Shore D est comprise entre 20 et 70.

La transparence est définie comme étant une opacité inférieure à 12 % pour un échantillon d'au moins 2 mm d'épaisseur.

20 L'invention concerne aussi les objets fabriqués avec ces copolymères. On peut les fabriquer par injection, moulage, extrusion et en général selon les techniques de transformation de polymères thermoplastiques. Par exemple des feuilles de 0,5 à 4 mm d'épaisseur sont utiles pour faire des semelles de chaussures de sport.

25

[Description détaillée de l'invention]

**Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers en général** résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

30

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

On peut aussi faire réagir du polyétherdiamine, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

**S'agissant des blocs polyamides** le monomère semi cristallin peut être un acide alpha omega amino carboxylique aliphatique linéaire (appelé

aminoacide dans la suite du texte), un lactame (correspondant à un acide alpha omega amino carboxylique aliphatique linéaire), ou une diamine associée à un diacide tous les deux étant aliphatiques linéaires.

A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de diamines aliphatiques on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine. A titre d'exemple de diacides aliphatiques on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedioïque.

S'agissant du monomère semi cristallin constitué par une diamine associée à un diacide tous les deux étant aliphatiques linéaires on préfère les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :

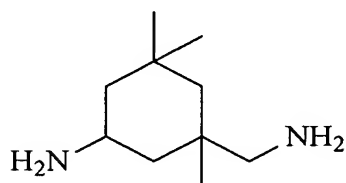
- le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
- le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
- le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide 1,10-decanedioïque,
- le PA 10-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque.

On introduit un comonomère pour désorganiser le réseau cristallin et ainsi augmenter la transparence tout en gardant une cristallinité suffisante pour qu'il y ait séparation de phases entre les blocs polyamide et les blocs PTMG ce qui permet de garder de bonnes propriétés mécaniques. Ce comonomère peut être quelconque, il peut s'agir d'un lactame, il peut s'agir d'un acide alpha

omega amino carboxylique, il peut s'agir d'une diamine associée à un diacide. On peut citer par exemple des monomères cycliques, branchés, linéaires non branchés.

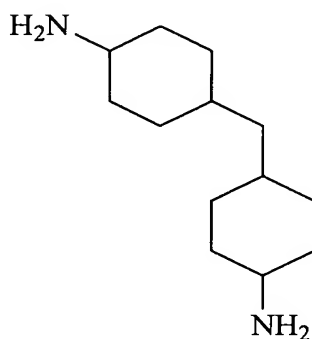
Avantageusement on utilise un lactame, un acide alpha omega amino carboxylique, une diamine cyclique associée à un diacide de préférence associée à un diacide aliphatique linéaire et par exemple l'acide sébacique. La diamine cyclique peut être l'IPD (isophorone diamine) ou la PACM 20 (bis\_para amino cyclohexyl méthane) de formules suivantes:

10



15

20



25

Avantageusement le monomère majoritaire cristallin est le lactame 12. La Tg du PA 12 est de 50°C, on ajoute un comonomère pour augmenter la Tg de préférence jusqu'à 70°C et donc diminuer la cristallinité. Avantageusement les blocs polyamide sont constitués de lactame 12 (cristallin majoritaire) et d'IPD.10 (isophorone diamine et acide sébacique) ou de lactame 12 et de PACM.12 (PACM 20 et diacide en C12). Selon une autre forme les blocs polyamide sont

30

constitués de lactame 12 (cristallin majoritaire) et de lactame 6 ou d'acide amino-11-undécanoïque. Selon une autre forme les blocs polyamide sont constitués de lactame 12 (cristallin majoritaire) et de lactame 6 et d'acide amino-11-undécanoïque.

5 S'agissant des proportions du monomère cristallin et du comonomère qui désorganise le réseau cristallin le monomère cristallin représente avantageusement en poids au moins 55% et de préférence au moins 70% des constituants du blocs polyamide.

10 Les blocs polyamides sont obtenus en présence d'un diacide ou d'une diamine limiteur de chaîne si on veut des blocs polyamides à extrémités acides ou amines. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide ou une diamine il suffit par exemple de l'utiliser en excès.

La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  des séquences polyamides  
15 peut être comprise entre 500 et 10000 et de préférence entre 500 et 4500.

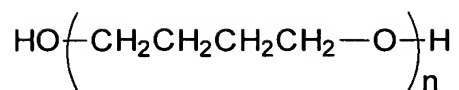
A titre d'exemple de blocs polyamides on peut encore citer :

Les blocs 6 / 11 / 12 qui résultent de la condensation du caprolactame, de l'acide amino-11-undécanoïque et du lauryllactame. Les proportions en poids pouvant être respectivement 10 à 20 / 20 à 40 / 50 à 80. La masse molaire  
20 moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  de ces blocs polyamide peut être comprise entre 500 et 4200.

On peut encore citer les blocs 6 / 12 qui résultent de la condensation du caprolactame et du lauryllactame. Les proportions en poids peuvent être de 18 à 45% de caprolactame pour respectivement 55 à 82% de lauryllactame. La  
25 masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  de ces blocs polyamide peut être comprise entre 1000 et 3000.

**Les blocs polyéthers** peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers. Les blocs polyéthers sont  
30 constitués de motifs tétrahydrofurane qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol aussi appelé PTMG qu'on peut représenter par la formule :





On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les blocs polyéthers  
 5 contenaient de faibles proportions d'autres oxydes d'alkylènes pourvu que les  
 propriétés du copolymère de l'invention soient conservées. On entend par  
 faibles proportions une proportion en poids de l'ordre de 5% au plus. De même  
 le copolymère de l'invention peut contenir d'autres polyéthers que le PTMG  
 pourvu que les propriétés du copolymère de l'invention soient conservées. On  
 entend par faibles proportions une proportion en poids de l'ordre de 5% au plus.  
 10 La quantité de blocs polyéthers dans ces copolymères à blocs  
 polyamides et blocs polyéthers est avantageusement de 10 à 40% en poids du  
 copolymère et de préférence de 10 à 25%

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés  
 avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour  
 15 être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs  
 polyamides à extrémités carboxyliques. Par simplification on conserve  
 l'appellation de bloc PTMG pour les blocs polyéthers provenant du  
 polytetraméthylèneglycol (polyétherdiol) dont on a remplacé les extrémités OH  
 par des fonctions NH<sub>2</sub> puis qu'on a condensé avec les blocs polyamides. Ils  
 20 peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur  
 de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs  
 polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

La masse  $\overline{Mn}$  des séquences polyéthers est comprise  
 avantageusement entre 300 et 1100 et de préférence entre 300 et 700.

25 **S'agissant de la dureté shore D**, elle est avantageusement comprise  
 entre 40 et 70. La dureté augmente avec la proportion de polyamide par rapport  
 au PTMG. Plus les blocs polyamide sont de masse élevée, les blocs PTMG  
 restant les mêmes, plus la dureté est élevée.

On peut aussi caractériser les copolymères de l'invention par leur  
 30 viscosité intrinsèque. Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers

qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25°C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

5

**S'agissant de leur préparation** les copolymères de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéthers. En pratique, on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape. Dans le procédé en deux étapes on fabrique d'abord les blocs polyamides puis dans une deuxième étape on accroche les blocs polyamides et les blocs polyéthers. Dans le procédé en une étape on mélange les précurseurs de polyamide, le limiteur de chaînes et le polyéther; on obtient alors un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère. Que ce soit en une ou deux étapes il est avantageux d'opérer en présence d'un catalyseur. On peut utiliser les catalyseurs décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920. Dans le procédé en une étape on fabrique aussi des blocs polyamide, c'est pourquoi on a écrit au début de ce paragraphe que les copolymères de l'invention pouvaient être préparés par tout moyen d'accrocher les blocs polyamides et les blocs polyéthers. Des procédés de préparation de ces copolymères sont aussi décrits dans la demande de brevet WO 99-33659 et la demande de brevet EP 1046675.

**On décrit maintenant en détail les procédés de préparation dans lesquels les blocs polyamides sont à extrémités carboxyliques et le polyéther est un polyétherdiol.**

Le procédé en 2 étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamides à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames ou des acides alpha oméga

aminocarboxyliques, on ajoute un diacide carboxylique. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide carboxylique on l'utilise en excédent par rapport à la stœchiométrie des diamines. La réaction se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence 200 à 290°C la pression dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars, on la maintient environ 2 à 3 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; On élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation puis on introduit le catalyseur pour achever la liaison des blocs polyamides et des blocs polyéthers. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 6 mm Hg (800 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. A titre d'exemple cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et l'hafnium.

A titre d'exemple de dérivé on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale  $M(OR)_4$ , dans laquelle M représente le titane, le zirconium ou l'hafnium et les R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone.

Les radicaux alcoyles en  $C_1$  à  $C_{24}$  parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé

suivant l'invention sont par exemple tels que méthyle, éthyle, propyl, isopropyl, butyle, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alcoyles en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>. Des exemples de tels catalyseurs sont

5 notamment  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(O\text{-}isoC_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(OC_5H_{11})_4$ ,  $Zr(OC_6H_{13})_4$ ,  $Hf(OC_2H_5)_4$ ,  $Hf(OC_4H_9)_4$ ,  $Hf(O\text{-}isoC_3H_7)_4$ .

Le catalyseur utilisé dans ce procédé suivant l'invention peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule  $M(OR)_4$  définis précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de

10 ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule  $(R_1O)_pY$  dans laquelle  $R_1$  désigne un reste hydrocarboné, avantageusement un reste alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub>, et de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, Y représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et p est la valence de Y. Les quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de

15 zirconium ou d'hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de tétraalcoxyde.

La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des

20 tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le

25 polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

A titre d'exemple d'autres dérivés, on peut citer aussi les sels du métal (M) en particulier les sels de (M) et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

30 Avantageusement l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide

caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique et l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement préférés. Avantageusement M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent  $ZrO^{++}$  au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les dérivés  $M(OR)_4$ .

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets US 4,332,920, US 4,230,838, US 4,331,786, US 4,252,920, JP 07145368A, JP 06287547A, et EP 613919.

S'agissant du procédé en une étape on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La pression s'établit entre 5 et 30 bars. Quand elle n'évolue plus, on met le réacteur sous pression réduite tout en maintenant une agitation vigoureuse des réactifs fondus. La réaction est suivie comme précédemment pour le procédé en deux étapes.

Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal (M) et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde de (M) et/ou l'hydroxyde de (M) et un acide organique.

5

On peut ajouter dans les copolymères de l'invention des colorants, des pigments, des charges, des anti UV, des antioxydants.

[Exemples]

10

#### Exemple 1

Synthèse d'un 6 / 11 / 12 – PTMG où la séquence PA est de  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$  et de composition 6 / 11 / 12 : 10 / 30 / 60 et où le polyéther est le PTMG de  $\overline{Mn}$  650.

15

Les monomères suivants sont introduits dans un autoclave équipé d'un agitateur : 2.49 kg de Lactame 6, 7.5 kg d' amino 11, 15 kg de Lactame 12 et 0.96 kg d'acide adipique. Le mélange ainsi formé est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne  $280^\circ\text{C}$  et 25.5 bars de pression. Après un maintien de 3h, on effectue ensuite une opération de détente de 2h pour revenir à la pression atmosphérique. Le polytétraméthylène glycol de masse  $650 \text{ g.mol}^{-1}$  (4 kg) et  $\text{Zr}(\text{O}i\text{Bu})_4$  (30 g) sont ensuite ajoutés dans le réacteur pour terminer la polymérisation à  $240^\circ\text{C}$  sous pression absolue de 8 mbars (soit 800 Pa). Le produit final a une viscosité inhérente de 1.5 dl/g et un MFI ( $235^\circ\text{C}$  / 2.16 kg) de 6.15 g/10 mn. Le moulage par injection de plaques 100\*100\*2 mm confirme la transparence du produit avec une transmission à 460 nm de 68 %, à 560 nm de 78 % et à 700 nm de 85 %, ainsi qu'une opacité d'environ 13 %.

20

25

#### Exemple 2

30

Synthèse d'un 6 / 12 – PTMG où la séquence PA est de  $1300 \text{ g.mol}^{-1}$  et de composition 6 / 12 : 20 / 80 et où le polyéther est le PTMG de  $\overline{Mn}$  650.

Les monomères suivants sont introduits dans un autoclave équipé d'un agitateur : 3.60 kg de Lactame 6, 14.40 kg de Lactame 12 et 2.32 kg d'acide adipique. Le mélange ainsi formé est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne 280 °C et 22 bars de pression. Après un

5 maintien de 3h, on effectue ensuite une opération de détente de 2h pour revenir à la pression atmosphérique. Le polytétraméthylène glycol de masse 650 g.mol<sup>-1</sup> (9.8 kg) et Zr(OBu)<sub>4</sub> (60 g) sont ensuite ajoutés dans le réacteur pour terminer la polymérisation à 240 °C sous pression absolue de 13 mbars (1300 Pa). Le

10 produit final a une viscosité inhérente de 1.5 dl/g et un MFI (235 °C / 1 kg) de 10.5 g/10mn. Le moulage par injection de plaques 100\*100\*2 mm confirme la transparence du produit avec une transmission à 460 nm de 66 %, à 560 nm de 77 % et à 700 nm de 84 %, ainsi qu'une opacité d'environ 12 %.

### Exemples 3-7

15 Les résultats sont reportés sur le tableau 1 suivant dans lequel:

IPD.10 désigne la condensation de l'isophorone diamine avec l'acide sébacique,

PTMG<sub>650</sub> désigne le PTMG de masse molaire moyenne en nombre 650, la proportion de PTMG est exprimée sous forme de l'association avec l'acide en

20 C10,

PTMG<sub>1000</sub>. désigne le PTMG de masse molaire moyenne en nombre 1000, la proportion de PTMG est exprimée sous forme de l'association avec l'acide en C10,

PACM 12 désigne la condensation de la PACM 20 avec l'acide en C12,

25 la proportion de PTMG est exprimée sous forme de l'association avec l'acide en C12.

Tableau 1

Exemple	Composition massique			Composition molaire			Taille de la séquence PA (g/mol)	Dureté Shore D	Transparence (sur 4mm)
	12	IPD.10	PTMG <sub>650</sub> .10	12	IPD.10	PTMG <sub>650</sub> .10			
3	37	29	34	4.7	1.95	1	1780	40	+++
4	57.6	19.8	22.6	11	2	1	3043	53	+++
5	62.8	17.3	19.8	13.7	2	1	3579	59	+++

exemple	Composition massique			Composition molaire			Taille de la séquence PA (g/mol)	Dureté Shore D	Transparence (sur 4mm)
	12	IPD.10	PTMG <sub>1000</sub> .10	12	IPD.10	PTMG <sub>1000</sub> .10			
6	58.1	16	25.9	13.7	2	1	3579	55	++

Exemple	Composition massique			Composition molaire			Taille de la séquence PA (g/mol)	Transparence (sur 4mm)
	12	PACM.12	PTMG <sub>650</sub> .12	12	PACM.12	PTMG <sub>650</sub> .12		
7	55.2	22.4	22.4	11	2	1	3189	+++



## REVENDICATIONS

1 Copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers dans lesquels:

- 5
- les blocs polyéthers sont constitués essentiellement de PTMG de masse molaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  comprise entre 200 et 4000 g/mol,
  - les blocs polyamides sont constitués d'un monomère majoritaire semi cristallin aliphatique linéaire (non cyclique, non ramifié) et d'une quantité suffisante d'au moins un comonomère pour diminuer leur cristallinité tout

10 en restant immiscibles avec les blocs amorphes polyéthers,

  - la dureté Shore D est comprise entre 20 et 70.

2 Copolymères selon la revendication 1 dans lesquels le monomère majoritaire semi cristallin est choisi parmi l'acide amino-11-undécanoïque et le

15 lauryllactame

3 Copolymères selon la revendication 1 dans lesquels le monomère majoritaire semi cristallin est une diamine associée à un diacide tous les deux étant aliphatiques linéaires.

20

4 Copolymères selon la revendication 3 dans lesquels la diamine aliphatique a de 6 à 12 atomes de carbone et le diacide aliphatique a de 9 à 12 atomes de carbone.

25

5 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels le comonomère introduit pour diminuer la cristallinité est un lactame, un acide alpha omega amino carboxylique, une diamine cyclique associée à un diacide.

30

6 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels blocs polyamide sont constitués de lactame 12 (cristallin majoritaire) et d'IPD.10 (isophorone diamine et acide sébacique).

5 7 Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lesquels blocs polyamide sont constitués de lactame 12 (cristallin majoritaire) et de PACM.12 (PACM 20 et diacide en C12).

10 8 Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lesquels blocs polyamide sont constitués de lactame 12 (cristallin majoritaire) et soit de lactame 6 ou d'acide amino-11-undécanoïque soit de lactame 6 et d'acide amino-11-undécanoïque.

15 9 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels le monomère cristallin représente en poids au moins 55% et de préférence au moins 70% des constituants du blocs polyamide.

20 10 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels la quantité de blocs polyéthers est de 10 à 40% en poids du copolymère.

25 11 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels la masse  $\overline{Mn}$  des séquences polyéthers est comprise avantageusement entre 300 et 1100.

12 Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels la dureté Shore D est comprise entre 40 et 70.

30 13 Objets fabriqués avec les copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes.